

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-356685

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl.

C10L 3/06

C07B 61/00

C07B 63/02

C07C 5/00

C07C 7/20

C07C 9/04

(21)Application number : 2001-162950

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 30.05.2001

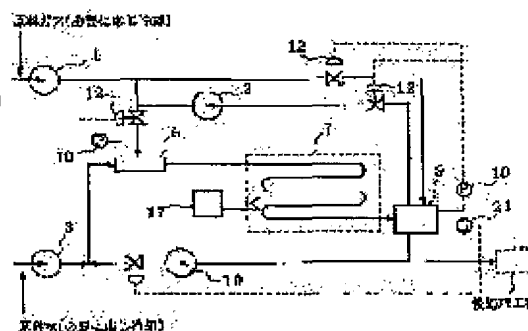
(72)Inventor : KODA KAZUO  
IDA HIROYUKI

## (54) METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING GAS HYDRATE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method and an apparatus for producing a gas hydrate, where the diffusion and dissolution of gas in water can be effectively performed, and the apparatus is simple and compact.

**SOLUTION:** In a method for producing the gas hydrate by reacting water with gas as raw materials, a mixing and dissolution step of dissolving the gas in water by mixing them in the mid course of a line and a step of forming a gas hydrate by cooling the resultant mixture while passing the mixture through a reaction tube are provided. The adoption of the reaction tube can enable the tube to be cooled from its periphery and can therefore realize the simplification and compaction of the apparatus.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-356685  
(P2002-356685A)

(43)公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 1 0 L 3/06		C 0 7 B 61/00	C 4 H 0 0 6
C 0 7 B 61/00		63/02	B
63/02		C 0 7 C 5/00	
C 0 7 C 5/00		7/20	
7/20		9/04	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-162950(P2001-162950)

(22)出願日 平成13年5月30日(2001.5.30)

(71)出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72)発明者 幸田 和郎

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 井田 博之

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(74)代理人 100061273

弁理士 佐々木 宗治 (外3名)

Fターム(参考) 4H006 AA02 AA04 BC10 BC11 BD10

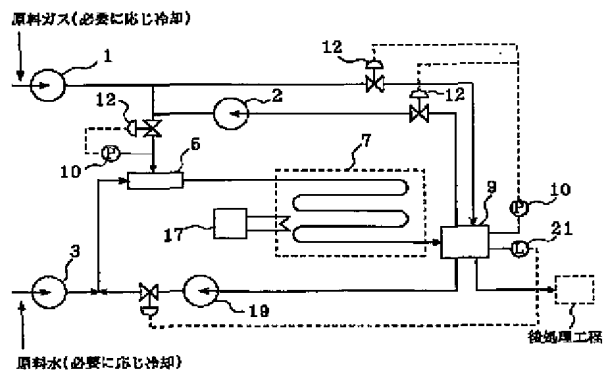
BD21 BD81 BE60

(54)【発明の名称】 ガスハイドレート製造方法および製造装置

(57)【要約】

【課題】 水中へのガス拡散・溶解と生成反応熱の除去を効率よく行うことができ、かつ装置を単純でコンパクトにできるガスハイドレートの製造方法および装置を得る。

【解決手段】 原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造する方法において、原料水と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料水に溶解させる混合・溶解工程と、混合・溶解されたものを反応管路に流しながら冷却してガスハイドレートを生成する工程とを備えた。反応管路を採用したことで、管路の周囲からの冷却が可能となり、装置の単純化、コンパクト化が実現できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造する方法において、原料水と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料水に溶解させる混合・溶解工程と、混合・溶解されたものを反応管路に流しながら冷却してガスハイドレートを生成する工程とを備えたことを特徴とするガスハイドレート製造方法。

【請求項2】 混合・溶解工程は、原料ガスを微細気泡状にして連続的に溶解させることを特徴とする請求項1記載のガスハイドレート製造方法。

【請求項3】 原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造する装置において、原料水と原料ガスとをライン途中において混合して原料ガスを原料水に溶解させるラインミキサーと、混合・溶解されたものを冷却する反応管路とを備えたことを特徴とするガスハイドレート製造装置。

【請求項4】 前記ラインミキサーは、原料ガスの微細気泡を発生させるものであることを特徴とする請求項3記載のガスハイドレート製造装置。

【請求項5】 前記ラインミキサーの下流側にライン圧力を調整する圧力調整手段を設けたことを特徴とする請求項3または4記載のガスハイドレート製造装置。

【請求項6】 前記ラインミキサーの下流側に、ラインを流れる流体の流速を調整する流速調整手段を設けたことを特徴とする請求項4または5記載のガスハイドレート製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば天然ガスなどの原料ガスと水とを反応させてガスハイドレートを製造するガスハイドレートの製造方法及び装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガスハイドレートは、水分子が構成する籠状構造の内部に天然ガス、二酸化炭素などの気体分子を高濃度に包蔵する氷状の物質である。ガスハイドレートは、単位体積当たり多量の気体を包蔵でき、しかも、液化天然ガスに比較して、大気圧下比較的高温にて貯蔵・輸送できることから、天然ガス等の輸送、貯蔵への応用が注目されている。このため、従来は天然に存在するガスハイドレートの利用に関する検討が中心であったが、近年この性質に着目してこれを工業的に製造する試みが行われている。

【0003】従来行われていたガスハイドレート製造工程を概説すると、天然ガス等の原料ガスと水を、平衡曲線で示されるハイドレート生成範囲に気体と水の温度、圧力を保持し、両者を接触、溶解させることでガスハイドレートを生成する。生成されたいわゆるシャーベット状のガスハイドレートは、未反応のガスおよび原料水から分離脱水され、さらに凍結、成型等の各処理が行わ

れ、貯蔵設備に貯蔵される。そして、必要に応じて貯蔵設備から搬出して輸送される。

【0004】ところで、ガスハイドレートの製造工程において、ガスハイドレートの生成速度を規律する最も重要なファクタは、ガスの水への拡散溶解速度と、ガスと水が反応するときの反応熱を奪う抜熱効率である。

【0005】ガスの水への溶解速度と、ガスハイドレート生成時の抜熱効率を高めてガスハイドレートを効率よく製造する技術として、例えば図6に示す特開2001-10985号公報に開示された天然ガスハイドレートの製造装置および製造方法の発明がある。同公報の発明は、耐圧容器51と、耐圧容器51内をガススペース56と気液接触スペース52に区画する多孔質板55と、気液接触スペース52内に2段以上に配置されたコイル蒸発器53と、これに冷媒を供給する冷凍機58と、気液接触スペース52の出口にバッファータンク59を介して連結されたガスハイドレートの貯蔵タンク62と、その底部の水を気液接触スペース52内の底部に供給する原料水供給配管61と、ガススペース56に天然ガスを供給する原料ガス供給配管57とを有するガスハイドレート製造ユニットA、B、Dを天然ガスの成分ガスに応じて複数個連結し、各貯蔵タンク62の上部空間部にガス抜き出し管70を接続し、これを後流の再生ガス混合器66に連結したものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の従来技術には以下のような問題点がある。前述のように、生成速度を規律するのは、水中へのガスの拡散溶解速度とガスハイドレート生成時の反応熱を奪う抜熱効率である。この点、上記の従来技術においては、水中へのガス拡散溶解を促進するために、多孔質板55によってガスの微細気泡を発生させることにより、水とガスとの接触面積を大きくするという方法を採用している。しかしながら、このような多孔質板55を介して気泡を導入する方法では、発生できる気泡径はさほど小さくなく、気液界面面積拡大によるガス溶解促進効果はあまり期待できない。一方、一定以上の面積を有する多孔質板55を設置するためのスペースが必要であり、また、耐圧容器51内で気液を接触させるための気液接触スペース52も一定以上確保することが必要となることから、耐圧容器51の容積を大きくする必要があり、設備が大きくなるという問題がある。さらに、多孔質板55にハイドレートが付着、成長し、最悪の場合には孔が閉塞される虞がある。

【0007】また、ガスハイドレート生成時の反応熱の除去も重要なファクターであるが、反応槽である耐圧容器51の容積が大きいことから、耐圧容器の壁面の冷却だけでは十分な冷却ができない。このため、上記の従来例においては、水やガスを直接冷却するため耐圧容器51の内部に冷媒循環コイル53を設置するという手段を

採用しているが、装置が大型化、複雑化するという問題がある。

【0008】また、他の問題点として、耐圧容器内でガスハイドレートを生成する場合には、生成したガスハイドレートが耐圧容器内の水面に浮かぶため、それを取り出すための手段（例えばガスハイドレートと水の混合物排出口、及び水面をその位置に制御する装置等）が必要となり、同じく装置の複雑化の問題がある。このように、従来技術においては、設備が複雑で大がかりになるという問題があった。

【0009】本発明はかかる課題を解決するためになされたものであり、水中へのガス拡散・溶解と生成反応熱の除去を効率よく行うことができ、かつ装置を単純でコンパクトにできるガスハイドレートの製造方法および装置を得ることを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係るガスハイドレートの製造方法は、原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造するものにおいて、原料水と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料水に溶解させる混合・溶解工程と、混合・溶解されたものを反応管路に流しながら冷却してガスハイドレートを生成する工程とを備えたものである。

【0011】また、混合・溶解工程は、原料ガスを微細気泡状にして連続的に溶解させるようにしたものである。

【0012】また、本発明に係るハイドレート製造装置は、原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造するものにおいて、原料水と原料ガスとをライン途中において混合して原料ガスを原料水に溶解させるラインミキサーと、混合・溶解されたものを冷却する反応管路とを備えたものである。

【0013】また、前記ラインミキサーは、原料ガスの微細気泡を発生させるものである。

【0014】また、前記ラインミキサーの下流側にライン圧力を調整する圧力調整手段を設けたものである。

【0015】また、前記ラインミキサーの下流側に、ラインを流れる流体の流速を調整する流速調整手段を設けたものである。

【0016】

【発明の実施の形態】図5は本発明の一実施の形態のガスハイドレート製造工程の概要の説明図であり、原料ガスとして天然ガスを用いたものを示している。まず、図5に基づいてガスハイドレート製造工程の概要を説明する。天然ガスは、1～10℃に冷却され重質成分がコンデンセートとして分離される（S1）。一方、水も1～10℃に冷却され（S2）、この冷却水と天然ガスが1～10℃、50気圧の状態に反応してガスハイドレートが生成される（S3）。生成されたスラリー状のガスハイドレートは分離脱水処理され高濃度スラリーまたは固

体にされ（S4）、ここで分離された水及び未反応ガスは再び反応工程（S3）に戻される。

【0017】分離脱水処理されたガスハイドレートは－15℃程度の温度で凍結処理される（S5）。この凍結処理はS4で分離脱水処理されたガスハイドレートの表面に付着した水分を凍結させて氷の殻を作ることにより、ガスハイドレートの安定化を図るためである。凍結処理の後、50気圧から大気圧に減圧する減圧処理を行う（S6）。その後、凍結処理されたガスハイドレートをペレット状に成形処理し（S7）、サイロ等の貯蔵設備で貯蔵され（S8）、要求に応じてベルトコンベア等の積み出し設備で積み出し処理され（S9）、輸送船等の輸送装置で長距離輸送に供される（S10）。以上がガスハイドレート製造工程の概要であるが、本実施の形態は上記の工程の中で水と天然ガスからスラリー状のガスハイドレートを生成する工程（S3）において工夫をしたものである。以下、この点について詳細に説明する。

【0018】図1は本発明の一実施の形態の主要な構成機器を示した系統図である。まず、図1に基づいて本実施の形態の構成機器について説明する。本実施の形態のガスハイドレート製造装置は、天然ガス等の原料ガスの圧力を昇圧するガス昇圧機1、2、原料水を供給する原料水ポンプ3、19、原料水と原料ガスを混合して原料ガスを原料水に溶解させるラインミキサー5、ラインミキサー5でミキシングされたものを冷却してガスハイドレートを生成する反応管路7、反応管路7で生成されたガスハイドレート、未反応ガス、原料水とを分離する分離器9とを備えている。そして、各構成機器は図中矢印を付した実線で示した配管によって連結され、要所には圧力検出器10が設置され、この圧力検出器10の信号によって配管ラインに設置された各バルブ12が制御され、当該配管ラインの圧力、流量が調整されるように構成されている。

【0019】上記の各構成機器のうち主要なものの構成をさらに詳細に説明する。本実施の形態のラインミキサー5は、図2（西華産業株式会社「OHRラインミキサー」カタログ第7頁より引用）に示すように、入り口側が大径で出口側が小径になった2段状の筒状体11からなり、この筒状体11の大径部11a中にガイドベーンと呼ばれる翼体13を有し、その先の小径部11b内に筒の内周面から中央に伸びる複数のキノコ状の衝突体15を有している。このようなラインミキサー5においては、原料水ポンプ3によってラインミキサー5に供給された原料水が翼体13によって旋回流となり、猛烈な遠心力によって外側へ押しやられ、それがキノコ状の衝突体15によってさらに強烈に攪拌され、その中に原料ガスが巻き込まれて超微細な気泡群に碎かれ、原料水と原料ガスとが混合される。これによって、原料ガスと原料水との接触面積が大きくなり原料ガスは原料水に効率よ

く溶け込む。

【0020】反応管路7は単数または複数の屈曲した管からなり、この管の周囲をチラー17で冷却するようになっている。このように、反応管路7を用いたことで、周囲からの冷却を効率よく行えるようになったので、従来例のように冷却コイル等によってガス・原料水を直接冷却する必要がなくなり、装置の構成が単純かつコンパクト化できる。

【0021】なお、このような反応管路7を用いることができるのは、原料ガスと原料水の混合・溶解を予めラインミキサー5によって行い、反応管路7では冷却を中心に装置構成を考えることができるからである。すなわち、従来例では原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却を槽状の耐圧容器内で行っていたため、混合・溶解には一定の広がりをもった空間が必要となり、冷却を反応槽の周囲からのみ行うことはできなかったのに対して、本実施の形態においては、原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却とを分離したので、反応工程では冷却を中心に考えることができ、上記の例のように単純な構成での冷却が可能となるのである。

【0022】分離器9は、ガスハイドレート、未反応ガス、原料水とを分離するものであるが、分離器9の例としては、デカンター、サイクロン、遠心分離器9、ベルトプレス、スクリュウ濃縮・脱水機、回転ドライヤー等が考えられる。

【0023】次に、以上のように構成された本実施の形態の装置によってガスハイドレートを製造する製造工程の説明をする。原料ガスの圧力をガス昇圧機1によって所定の圧力に昇圧する。また、原料水も原料水ポンプ3によって所定の圧力に昇圧する。これら、昇圧された原料ガスと原料水をそれぞれラインミキサー5に供給する。ラインミキサー5に供給された原料ガスと原料水とは、前述したメカニズムによって猛烈な勢いで混合される。このとき、原料ガスは微細気泡となって原料水の中に混じり込み、原料ガスの溶解が促進される。

【0024】原料水に原料ガスが溶け込んだもの（微細な気泡を含んだ状態のもの）が反応管路7に送られ、チラー17によって冷却されてガスハイドレートが生成される。そして、ここで生成されたガスハイドレートは未反応ガス、原料水と共に管路を流れてゆき分離器9に送られる。このように本実施の形態では、原料水と原料ガスの反応を管路で移動させながら行うようにしたので、このガスハイドレート生成工程では、すべてのもの（生成されたガスハイドレート、未反応ガス、原料水）が一旦分離器9まで送られることになり、従来例のように生成されたガスハイドレートのみを取り出す仕組みが不要であり、装置の構成が単純化できる。

【0025】分離器9に送られたガスハイドレート、未反応ガス、原料水の混合物は、分離器9によってガスハイドレート、未反応ガス、原料水に分離される。分離さ

れた原料水はポンプ19によって再びラインミキサー5に供給され、未反応の原料ガスはガス昇圧機2によって所定の圧力に昇圧されてラインミキサー5に供給される。一方、生成されたガスハイドレートは分離器9から取り出され、後処理工程（図5におけるS5以降の工程）に送られる。なお、分離器9においては、分離器9内の水位がレベル計21で検知され、分離器9内の水位が一定レベル以上になるように制御されている。これは、ガスが原料水戻しラインに流入しないように、原料水に封水効果をもたせるためである。そして、封水に不要な原料水は原料水ポンプ19によって所定の圧力に昇圧されてラインミキサー5に供給される。

【0026】また、ガス昇圧機1によって昇圧された原料ガスを直接分離器9に供給しているが、これは分離器9内の圧力を一定以上に保つためである。

【0027】以上のように、本実施の形態によれば、原料ガスの原料水への溶解を、筒体からなるラインミキサー5で連続的に行うようにしたので、省スペースでかつ効率的に行うことができる。また、原料ガスの原料水への溶解を反応槽とは別のラインミキサー5によって行うようにした結果、従来の反応槽に代えてパイプ状の反応管路7を用いることができ、管路の周囲を冷却するという単純かつコンパクトな冷却手段が可能となる。しかも、ラインミキサー5による原料ガスの溶解、反応管路7におけるガスハイドレートの生成のいずれも連続的に行うようにしているので、ガスハイドレートの製造効率を飛躍的に高めることができる。

【0028】なお、上記の実施の形態においては、ラインミキサー5と反応管路7との間に圧力を調整する手段を何ら設けていなかった。しかし、図3に示すように、ラインミキサー5と反応管路7との間に、圧力検出器及び調整バルブ25からなる圧力調整手段27を設けるようにしてもよい。圧力調整手段27を設けることによってラインミキサー5側の圧力を高くすることができ、ラインミキサー5による原料ガスの原料水への溶解をより促進できる。

【0029】また、原料ガスの原料水への溶解をより促進させるために、図4に示すようにラインミキサー5の下流側にラインを流れる流体の流速を遅くするための流速調整手段としての滞留部29を設けてもよい。滞留部29を設けることにより、ラインミキサー5で微細気泡となった原料ガスが原料水に溶解するための時間を稼ぐことができ、これによって溶解促進を図ることができる。なお、滞留部29の具体例としては、一定の容積を有するタンクが考えられる。

【0030】なお、上記の説明においては各工程における温度、圧力について特に明示しないが、一例としては図5で示したものを挙げるができる。ただ、各工程における温度、圧力は種々の条件によって最適値が選択される。また、上記の実施の形態においては、原料ガス

10

20

30

40

50

としてメタンガスを主成分とする天然ガスについて説明したが、その他の例として、エタン、プロパン、ブタン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等がある。

【0031】さらに、ラインミキサーの他の例としては、筒状体の途中を細くして負圧を発生させることにより、原料ガスを吸引して混合するいわゆるベンチュリ管方式のものであってもよいし、またあるいは円錐または円錐台状の容器内の旋回流を利用して気液混合するようなもの、例えば特開2000-447号公報に開示された旋回式微細気泡発生装置のようなものでもよい。要するに、本明細書におけるラインミキサーとは、ライン上にあって気液を連続的に混合できるものを広く含む。また、上記の実施の形態においては反応管路7の例として、単数または複数の屈曲管を示したが、分岐した複数本の直管で構成してもよい。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明においては、原料水と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料水に溶解させ、混合・溶解されたものを反応管路に流しながら冷却してガスハイドレートを生成するよ  
うにしたので、原料水へのガス拡散・溶解と生成反応熱\*

\*の除去を効率よく行うことができ、かつ装置を単純でコンパクトにできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施の形態の工程図である。

【図2】 本発明の一実施の形態のラインミキサー5の説明図である。

【図3】 本発明の一実施の形態の他の態様の説明図である。

【図4】 本発明の一実施の形態の他の態様の説明図である。

【図5】 本発明のガスハイドレート製造工程の説明図である。

【図6】 従来技術の説明図である。

【符号の説明】

1、2 ガス昇圧機

3、19 原料水ポンプ

5 ラインミキサー

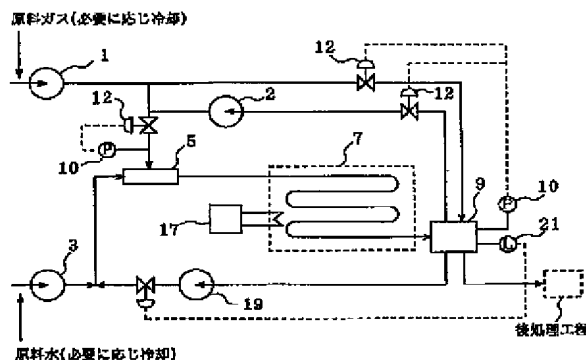
7 反応管路

9 分離器

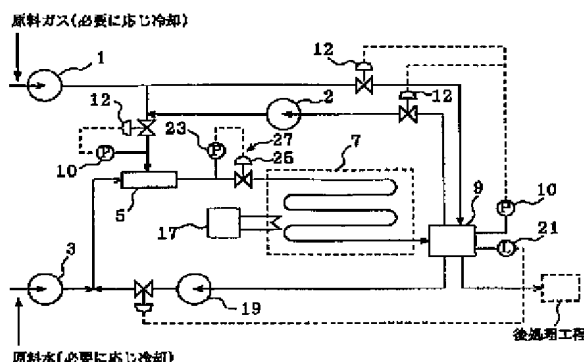
27 圧力調整手段

29 滞留部（流速調整手段）

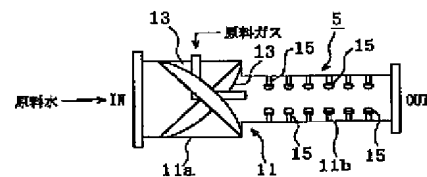
【図1】



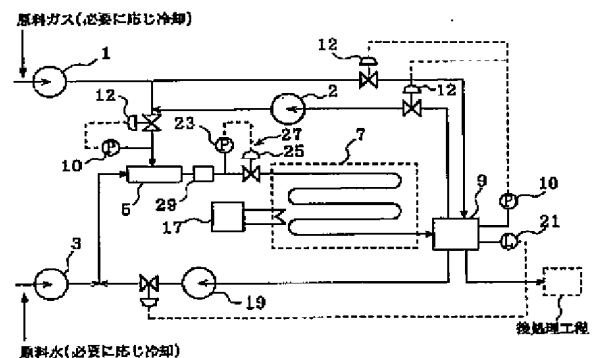
【図3】



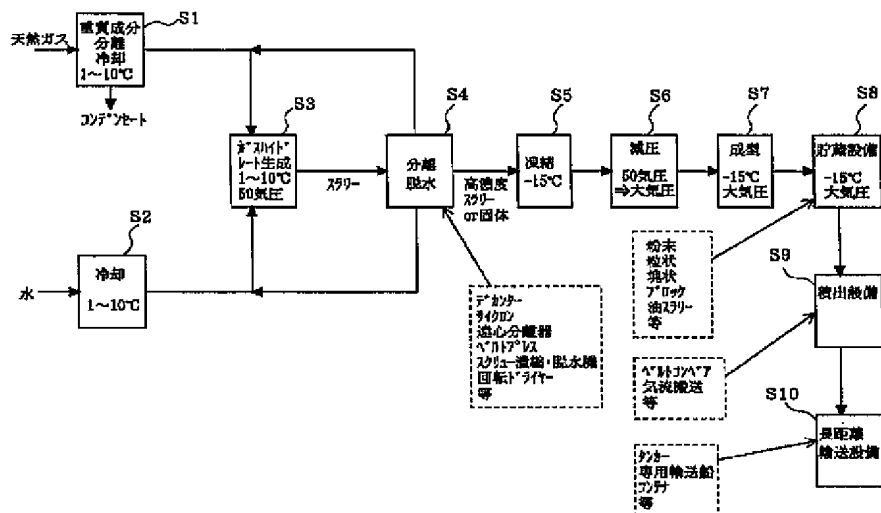
【図2】



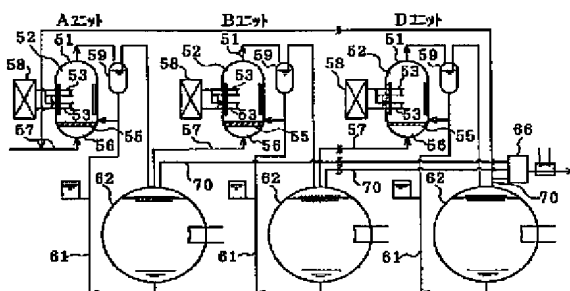
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 7 C 9/04

識別記号

F I

C 1 0 L 3/00

テーマコード (参考)

A